

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009560201 **Image available**

WPI Acc No: 1993-253748/ 199332

Related WPI Acc No: 1993-177999; 1993-227511; 1993-332243

XRAM Acc No: C93-113295

XRPX Acc No: N93-194939

Toner binder resin with good fixability, non-offset property etc. -
comprises polystyrene polyacryl copolymer having 2 mol.wt. distribution
peaks related by specified relationship

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5173363	A	19930713	JP 91338730	A	19911220	199332 B
TW 252145	A	19950721	TW 93100533	A	19930129	199539

Priority Applications (No Type Date): JP 91338730 A 19911220; JP 91266221 A
19911015; JP 91345328 A 19911226; JP 9241328 A 19920227; JP 9241329 A
19920227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5173363	A	7	G03G-009/087	
TW 252145	A		C09J-125/08	

Abstract (Basic): JP 5173363 A

A new toner binder resin has two different peaks of mol. wt. in the distribution of the molecular wt. measured by gel permeation chromatography, with the max. peak, MwH, in the high mol. region and the max. peak, MwL, in the low mol. region related through the relationship (I), a softening pt. of 110-150 deg., a glass transition temp. of 50-68 deg.C and an acid value of 0.1-40 mg KOH/g. Pref. MwH is 3×10^5 power (5) to 10^6 power (6); and MwL is 1000 to 60000. The resin is pref. a styrene-acryl type copolymer. To adjust the mol. wt., a chain transfer agent, such as alpha-methyl styrene dimer or n-dodecyl mercaptan, is opt. added.

USE/ADVANTAGE - The toner has good fixability, a good non-offset property, high blocking resistance and good image characteristics and allows high-speed printing of copying machines and printers.

Dwg.0/0

Title Terms: TONER; BIND; RESIN; FIX; NON; OFFSET; PROPERTIES; COMPRISE;
POLYSTYRENE; COPOLYMER; MOLECULAR; WEIGHT; DISTRIBUTE; PEAK; RELATED;
SPECIFIED; RELATED

Derwent Class: A13; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): C09J-125/08; G03G-009/087

International Patent Class (Additional): C09J-133/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C04; A04-F01A; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0206 0226 0231 0305 0322 2071 2585 2586 2667 2682 2806
2808 3003 3266

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 02& 034 04- 055 056 297 546 575 583 589 590 604 608 609 658 659
725

002 017 039 055 058 13- 297 56& 642

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53; R00708 G0102 G0022 D01 D02
D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88; H0011-R; P1741; P0088

002 017; ND01; ND09; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5107-R B4977 B4740

; B9999 B5629 B5572; B9999 B5618 B5572; B9999 B4751 B4740; Q9999
Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791
003 017; D01 D11 D10 D50 D92 F00; C999 C215
<02>
001 017; R00673 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D89
; H0248 H0237; C999 C215
002 017; Q9999 Q6917

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-173363

(43) 公開日 平成5年(1993)7月13日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/087

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21) 出願番号

特願平3-338730

(22) 出願日

平成3年(1991)12月20日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 伊藤 弘一

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱
レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 稲垣 元司

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱
レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 伊藤 昌宏

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱
レイヨン株式会社豊橋事業所内

(54) 【発明の名称】 トナー用バインダーレジン

(57) 【要約】

【目的】 コピーマシン、プリンター等での印刷の高速化を可能とする定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性ならびに画像特性に優れたトナーを構成するトナー用バインダーレジンを得る。

【構成】 ゲルパーキエーションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において、分子量の異なる2つ以上のピークを有し、高分子量領域の最大ピークの分子量 (M_{w^g}) と低分子量領域の最大ピークの分子量 (M_{w^l}) との差 ($M_{w^g} - M_{w^l}$) が $2 \times 10^6 \sim 1 \times 10^6$ の範囲にあり、軟化温度が $110 \sim 150^\circ\text{C}$ 、ガラス転移温度が $50 \sim 68^\circ\text{C}$ 、酸価が $0.1 \sim 4.0 \text{ m}\text{g KOH/g}$ であるトナー用バインダーレジン。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において、分子量の異なる2つ以上のピークを有し、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)と低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が式1の関係にあり、軟化温度が110～150℃、ガラス転移温度が50～68℃、酸価が0.1～4.0mg KOH/gであることを特徴とするトナー用バインダーレジン。

【数1】

$$1 \times 10^6 \geq M_w^H - M_w^L \geq 2 \times 10^5$$

【請求項2】 高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が $3 \times 10^5 \sim 10^6$ であり、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が $10^3 \sim 6 \times 10^4$ であることを特徴とする請求項1記載のトナー用バインダーレジン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法等に用いられる非オフセット性、定着性、耐ブロッキング性ならびに画像特性に優れたトナー用バインダーレジンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真法、静電印刷法による代表的な画像形成工程は、光電導性絶縁層を一様に帯電させ、その絶縁層を露光させた後、露光された部分上の電荷を消散させることによって電気的な潜像を形成し、該潜像に電荷を持った微粉末のトナーを付着させることにより可視化させる現像工程、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写させる転写工程、加熱あるいは加圧により永久定着させる定着工程からなる。

【0003】このような電子写真法あるいは静電印刷法に使用されるトナーおよびトナー用バインダーレジンとしては、上記各工程において様々な性能が要求される。例えば、現像工程においては、電気的な潜像にトナーを付着させるために、トナーおよびトナー用バインダーレジンは温度、湿度等の周囲の環境に影響されることなくコピー機に適した帶電量を保持しなくてはならない。また、熱ローラー定着方式による定着工程においては、熱ローラーに付着しない非オフセット性、紙への定着性が良好でなくてはならない。さらに、コピー機内での保存中にトナーがブロッキングしない耐ブロッキング性も要求される。

【0004】従来、トナー用樹脂としては、スチレンアクリル系樹脂が多用されており、線状タイプの樹脂と架橋タイプの樹脂が使用されている。線状タイプの樹脂では、高分子量体と低分子量体とを混合し、定着性や非オフセット性等を改良した樹脂等が知られている。また、架橋タイプの樹脂では、架橋化により分子量分布を広くし、定着性と非オフセット性の改良が行われている。特

10

2

に、線状タイプの樹脂の研究が進んでおり、特公昭63-32182号公報や特開昭62-9356号公報等に記載されているように、樹脂の高分子量および低分子量の領域および分子量をコントロールすることにより、定着性、非オフセット性を改良する試みが行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、樹脂の高分子量および低分子量の領域および分子量のコントロールだけでは、定着性、非オフセット性のバランスは必ずしも十分であるとはいい難い。さらに、コピー機による印刷の高速化は年々進んでおり、これに対して低分子量体の分子量のさらなる低下により定着性の向上が試みられているが、低分子化されたトナー用樹脂を使用したトナーは機械的な強度が弱く、高速印刷でのキャリアとの摩擦帶電中のトナーが過粉碎され、印刷後の画像にガブリが生じる等の画像特性に問題を有している。

20

【0006】この点に関して、特公平3-48506号公報に記載されているように、比較的高分子量の重合体を混合してトナーの過粉碎を抑制し、超高分子量の重合体を混合して非オフセット性を改良するとともに、低分子量の重合体を混合して定着性を改良しようとする試みが行われている。しかし、比較的高分子量の重合体と超高分子量の重合体を混合しているため、定着性については十分満足できるものではない。そこで、本発明の目的は、定着性と非オフセット性とのバランスに優れるとともに、耐ブロッキング性ならびに画像特性にも優れたトナー用バインダーレジンを提供することにある。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような状況に鑑み、トナー用バインダーレジンについて鋭意検討した結果、バインダーレジンの分子量分布、軟化温度、ガラス転移温度および酸価のバランスをとることにより定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像特性に優れたトナー用バインダーレジンを得られることを見出し、本発明に到達したものである。

40

【0008】すなわち、本発明のトナー用バインダーレジンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において、分子量の異なる2つ以上のピークを有し、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)と低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が式1の関係にあり、軟化温度が110～150℃、ガラス転移温度が50～68℃、酸価が0.1～4.0mg KOH/gであることを特徴とするものである。

50

【0009】

【数1】

1

$$1 \times 10^6 \geq M_w^H - M_w^L \geq 2 \times 10^5$$

【0010】本発明のトナー用バインダーレジンとしては、スチレンーアクリル系共重合体等が挙げられ、使用されるモノマーは特に限定されるものではなく、重合性のビニルモノマーであればよい。例えば、スチレン、。

—メチルスチレン、m—メチルスチレン、p—メチルスチレン、 α —メチルスチレン、p—エチルスチレン、2, 4—ジメチルスチレン、p-n—ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n—ヘキシルスチレン、p-n—オクチルスチレン、p-n—ノニルスチレン、p-n—デンシルスチレン、p-n—ドデシルスチレン、p—メトキシスチレン、p—フェニルスチレン、3, 4—ジクロシルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸n—ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸2—エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸n—ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸2—エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸、フマル酸ブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル等のビニル系モノマー等が挙げられる。

【0011】また、本発明においては、分子量を調整するために連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、 α —メチルスチレンダイマー、n—ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2—エチルヘキシル、n—オクチルメルカプタン等が挙げられる。

【0012】上記のような成分から得られた本発明のトナー用バインダーレジンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されたクロマトグラムにおいて、分子量の異なる2つ以上のピークを有する分子量分布を示し、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)と低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)の差が $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ の範囲にある。すなわち、 M_w^H と M_w^L が次の式1の関係にあるものである。

【0013】

【数1】

$$1 \times 10^6 \geq M_w^H - M_w^L \geq 2 \times 10^5$$

【0014】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定された樹脂の分子量分布において、高分子量領域の成分はトナーの非オフセット性の改善に寄与し、低分子領域の成分は定着性の改善に寄与するものである。高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)と低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)の差が上記範囲内である本発明のトナー用バインダーレジンでは、定着性と非オフセット性のバランスに優れたトナーが得られるものであり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)が 2×10^5 未満の場合には、トナーの非オフセット性が十分なものとはならず、逆に 1×10^6 を超えると定着性が不良となる。さらに好ましくは、分子量差($M_w^H - M_w^L$)が $2.5 \times 10^5 \sim 9 \times 10^5$ の範囲のであ

る。

【0015】また、本発明のトナー用バインダーレジンにおいては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定された分子量分布において、分子量が $10^3 \sim 6 \times 10^4$ の領域(低分子量領域)および分子量 $3 \times 10^5 \sim 10^6$ の領域(高分子量領域)に最大のピークを有するものが、定着性と非オフセット性のバランスに優れ好ましい。低分子量領域あるいは高分子量領域の最大ピークが、 6×10^4 を超えて 3×10^5 未満の領域に存在する場合は、定着性あるいは非オフセット性に劣り好ましくない。

【0016】さらに、本発明のトナー用バインダーレジンでは、高分子量領域の成分がレジン中に $10 \sim 50$ 重量%の範囲で含有されているものが、定着性、非オフセット性の観点から好ましい。本発明においては、トナーの定着性の観点から、バインダーレジンの軟化温度は $110 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲であり、好ましくは $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲である。これは、軟化温度が 110°C 未満では非オフセット性に劣り、逆に 150°C を超えると定着性が劣るためである。

【0017】また、本発明のバインダーレジンのガラス転移温度は $50 \sim 68^\circ\text{C}$ の範囲であり、好ましくは $54 \sim 66^\circ\text{C}$ の範囲である。これは、バインダーレジンのガラス転移温度を上記範囲とすることによって、定着性を損なうことなく耐プロッキング性を良好にできるためであり、ガラス転移温度が 50°C 未満では耐プロッキング性に劣り、 68°C を超えると定着性、粉碎性に劣る。

【0018】本発明のバインダーレジンの酸価は $0.1 \sim 4.0 \text{ mg KOH/g}$ の範囲であり、好ましくは $0.5 \sim 3.5 \text{ mg KOH/g}$ の範囲である。バインダーレジンの酸価を上記範囲とすることによって、画像特性が良好となり、この範囲内で酸価をコントロールすることにより画像特性を調節することができる。樹脂の酸価が 4.0 mg KOH/g を超えると、耐湿性が悪くなり画像特性に劣る。

【0019】本発明のバインダーレジンでは、 220°C における $T_{an\delta}$ が $1 \sim 10$ の範囲にあるものが好ましく、さらに好ましくは $2 \sim 9$ の範囲のバインダーレジンである。これは、 $T_{an\delta}$ が 1 未満では定着性が良くなく、逆に 10 を超えると非オフセット性が不良となるためである。 220°C での $T_{an\delta}$ が上記範囲のバインダーレジンでは、この温度において非オフセット現象が生じないのである、定着性を損なうことなく非オフセット性も良好なものとなる。本発明における $T_{an\delta}$ とは、動的損失と動的弾性率との比であり、一般に次の式2で示される。

【0020】

【数2】

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} = \frac{\eta'(\omega)}{\eta''(\omega)}$$

【0021】式2中の $E'(\omega)$ および $E''(\omega)$ 、 $\eta'(\omega)$ および $\eta''(\omega)$ は、それぞれ次の式3および式4の関係にある。

$$\eta''(\omega) \frac{d\gamma}{dt} = [\eta'(\omega) + i\eta''(\omega)] \frac{d\gamma}{dt}$$

【0024】なお、式2～4中の記号は、それぞれ以下の通りである。
10

【0025】 ω : 角周波数

γ : ひずみ

$E'(\omega)$: 複素弾性率

$E''(\omega)$: 動的弾性率

$\eta''(\omega)$: 動的損失

$\eta''(\omega)$: 複素粘性率

$\eta'(\omega)$: 動的粘性率

$\eta''(\omega)$: $E'(\omega)$ と ω の比

本発明においては、トナー用バインダーレジンの製造方法は特に限定されるものではなく、それぞれの分子量分布を有する重合体を混合して、押出機、ニーダー、ミキサー等で溶融混練してもよいし、懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法等の重合法あるいはこれらを組合せた方法等で製造してもよい。

【0026】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。実施例において、重量平均分子量 (M_w) は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる測定値であり、テトラヒドロフランを溶剤とし、東ソー社製HCL-8020により測定し、ポリスチレン換算により求めた。軟化温度は、島津製作所社製フローテスターCF-T-500を使用して、荷重30Kgf、昇温速度3℃/分、ノズル1.0mmφ×10mmの条件で測定し、サンプルが1/2流出した時の温度を軟化温度とした。ガラス転移温度 (T_g) は、サンプルを100℃でメルトクエンチした後、示差型熱量計によって昇温速度10℃/minで測定した。酸価は、トルエン溶媒中でKOHによる滴定法により求めた。

【0027】動的損失と動的弾性率の比である $\tan \delta$ は、レオメトリック社製レオメーターRDA-700を用いて、サンプル径が8mmφ、ギャップが1～2mm、フレクエンシーが288rad/sec、ストレインが3%以下の条件で、温度領域を100℃より2℃/分で250℃まで昇温し、220℃における測定値を示した。定着性、非オフセット性、画像特性は、複写速度を自由に変えることの可能なシリコーンオイルローラーを有する複写機を使用して、速度を450mm/秒に設定して評価した。耐ブロッキング性は、トナー50gをサンプル瓶に投入し、50℃に保った熱風乾燥機に入れ

20 50時間放置後、取出したサンプル瓶を逆さにしときのトナーの凝集状態により評価した。
【0028】実施例1
脱イオン水1200重量部に、メタアクリル酸メチルと3-ナトリウムスルホプロピルメタアクリル酸の共重合体である乳化剤A0.02重量部を、蒸留塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に投入混合した。次いで、ステレン172重量部、アクリル酸n-ブチル28重量部、過硫酸カリウム0.6重量部を投入し、N₂ガスを導入して1時間N₂置換を行った。その後、N₂ガスを扫一させながら攪拌を170rpmに保持し、反応系を約72℃まで昇温し乳化重合を約4時間行った。次いで、反応系を約40℃まで冷却し、脱イオン水1600重量部、ポリビニルアルコール4重量部、硫酸ナトリウム4重量部の混合物を投入し、ステレン688重量部、アクリル酸n-ブチル112重量部、α-メチルスチレンダイマー8重量部を投入して1時間含浸を行った。その後、過酸化ベンゾイル64重量部を投入して、反応系を85℃まで昇温し懸濁重合を2時間行った。次いで、消泡剤4重量部を投入して反応系を100℃まで昇温し残存モノマー処理を行い、さらに反応系を90℃まで冷却して苛性ソーダ1重量部を投入しアルカリ処理を30分間行った。その後、室温まで冷却し樹脂を取り出し、脱イオン水で洗浄した後、50℃に保持された乾燥機で十分乾燥した。

【0029】得られたバインダーレジンは、軟化温度128℃、ガラス転移温度62℃、酸価0.5mg KOH/g、220℃での $\tan \delta$ が4.7であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量 (M_w^L) が 1.5×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量 (M_w^H) が 7.2×10^5 であり、分子量差 ($M_w^H - M_w^L$) は 7.05×10^5 であった。

【0030】一方、得られたバインダーレジン91重量部、カーボンブラック（三菱化成社製MA-600）5重量部、低分子量ポリブレンワックス（三洋化成社製550P）3重量部、苛性カリ（オリエント化学社製S-34）1重量部を混合し、ミキサーを用いて130℃の条件下で混練し、ジェットミルで微粉碎した後、分級機にて分級して平均粒径10μmのトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価を行った結果、

定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともに優れていた。

【0031】実施例2

脱イオン水2100重量部、乳化剤A0.035重量部、スチレン280重量部、アクリル酸n-ブチル70重量部、過硫酸カリウム1.4重量部を使用し実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水1300重量部、ポリビニルアルコール3.25重量部、硫酸ナトリウム3.25重量部、スチレン585重量部、アクリル酸n-ブチル65重量部、 α -メチルスチレンダイマー6.5重量部、過酸化ベンゾイル52重量部を使用し、実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行い樹脂を得た。

【0032】得られたバインダーレジンは、軟化温度141°C、ガラス転移温度66°C、酸価1.0mg KOH/g、220°Cでのtan δは5.5であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 1.49×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 4.45×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 4.301×10^5 であった。得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を140°Cとした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともに優れていた。

【0033】実施例3

脱イオン水2100重量部、乳化剤A0.035重量部、スチレン280重量部、アクリル酸n-ブチル70重量部、過硫酸カリウム1.4重量部を使用し実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水1300重量部、ポリビニルアルコール3.25重量部、硫酸ナトリウム3.25重量部、スチレン585重量部、アクリル酸n-ブチル65重量部、 α -メチルスチレンダイマー3.25重量部、過酸化ベンゾイル52重量部、t-ブチルパーオキシベンゾエイト1重量部を使用し、重合温度を130°Cとした以外は実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行い樹脂を得た。

【0034】得られたバインダーレジンは、軟化温度134°C、ガラス転移温度57°C、酸価1.0mg KOH/g、220°Cでのtan δは6.3であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 4.6×10^3 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 4.4×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 4.354×10^5 であった。得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を134°Cとした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、定着

10

20

30

40

50

性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともに優れていた。

【0035】実施例4

脱イオン水900重量部、乳化剤A0.015重量部、スチレン112.5重量部、アクリル酸n-ブチル37.5重量部、過硫酸カリウム0.62重量部を使用し実施例1と同様にして乳化重合を行った。次いで、脱イオン水1700重量部、ポリビニルアルコール4.25重量部、硫酸ナトリウム4重量部、スチレン765重量部、アクリル酸n-ブチル85重量部、過酸化ベンゾイル25.5重量部を使用し実施例1と同様にして懸濁重合、残存モノマー処理、アルカリ処理を行い樹脂を得た。

【0036】得られたバインダーレジンは、軟化温度143°C、ガラス転移温度60°C、酸価0.5mg KOH/g、220°Cでのtan δは8.5であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 5.06×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 4×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 3.494×10^5 であった。得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を145°Cとした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともに優れていた。

【0037】実施例5

乳化重合温度を70°C、懸濁重合でt-ブチルパーオキシベンゾエイト1重量部を使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂を得た。得られたバインダーレジンは、軟化温度130°C、ガラス転移温度60°C、酸価0.5mg KOH/g、220°Cでのtan δは5.1であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 4.56×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 9.2×10^6 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 8.744×10^6 であった。

【0038】得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を135°Cとした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともに優れていた。

【0039】実施例6

スチレン、アクリル酸n-ブチルとメタアクリル酸との重量比が75:20:5であり、分子量 9×10^5 のところにピークを有する重合体35重量部、スチレン、メタアクリル酸n-ブチルとメタクリル酸との重量比が60:35:5であり、分子量 5.1×10^4 のところにピークを有する重合体65重量部を、ミキサーで140

℃の条件下で約40分間混練して樹脂を得た。

【0040】得られたバインダーレジンは、軟化温度145℃、ガラス転移温度54℃、酸価30mg KOH/g、220℃での $\tan \delta$ は2.0であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 5.5×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 8×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 7.45×10^5 であった。得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を150℃とした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性ともに優れていた。

【0041】比較例1

乳化重合で用いられる過硫酸カリウムを0.3重量部、重合温度を65℃とした以外は実施例1と同様にして、乳化重合および懸濁重合を行い樹脂を得た。得られたバインダーレジンは、軟化温度138℃、ガラス転移温度65℃、酸価0.8mg KOH/g、220℃での $\tan \delta$ は3.0であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 1.4×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 1.2×10^6 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 1.186×10^6 であった。

【0042】得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を145℃とした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、非オフセット性および耐ブロッキング性には優れていたが、定着性に劣り、カブリが生じ鮮明な画像は得られなかった。

【0043】比較例2

ステレンとアクリル酸n-ブチルとの重量比が80:20であり、分子量 2.5×10^5 のところにピークを有する重合体35重量部、ステレンとアクリル酸n-ブチルとの重量比が80:20であり、分子量 7.9×10^4 のところにピークを有する重合体65重量部を、ミキサーで140℃の条件下で混練して樹脂を得た。

【0044】得られたバインダーレジンは、軟化温度120℃、ガラス転移温度57℃、酸価0.8mg KOH/g、220℃での $\tan \delta$ は7.3であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 7.6×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 2.3×10^6 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 1.54×10^6 であった。得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を125℃とした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、耐ブロ

ッキング性には優れていたが、定着性、非オフセット性に劣っており、特に非オフセット性に問題があった。画像は、カブリが生じ鮮明な画像は得られなかった。

【0045】比較例3

ステレンとアクリル酸n-ブチルとの重量比が70:30であり、分子量 9.7×10^5 のところにピークを有する重合体55重量部、ステレンとアクリル酸n-ブチルとの重量比が80:20であり、分子量 7.9×10^4 のところにピークを有する重合体45重量部を、ミキサーで140℃の条件下で混練して樹脂を得た。

【0046】得られたバインダーレジンは、軟化温度155℃、ガラス転移温度45℃、酸価0.8mg KOH/g、220℃での $\tan \delta$ は0.9であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 7.6×10^4 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 8.7×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 7.94×10^5 であった。得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を160℃とした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、非オフセット性には優れていたが、定着性、耐ブロッキング性に劣っており、画像特性もカブリが生じ鮮明な画像は得られなかった。

【0047】比較例4

ステレン、アクリル酸n-ブチルとメタアクリル酸との重量比が80:13:7であり、分子量 8×10^5 のところにピークを有する重合体5重量部、ステレン、アクリル酸n-ブチルとメタアクリル酸との重量比が80:13:7であり、分子量 5×10^3 のところにピークを有する重合体95重量部を、ミキサーで140℃の条件下で混練して樹脂を得た。

【0048】得られたバインダーレジンは、軟化温度125℃、ガラス転移温度70℃、酸価4.4.8mg KOH/g、220℃での $\tan \delta$ は1.1であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^L)が 4.9×10^3 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(M_w^H)が 7×10^5 であり、分子量差($M_w^H - M_w^L$)は 6.951×10^5 であった。得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を130℃とした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化およびトナー特性の評価を行った。その結果、耐ブロッキング性には優れていたが、定着性、非オフセット性に劣っており、画像特性もカブリが生じ鮮明な画像は得られなかった。

【0049】比較例5

ステレンとアクリル酸n-ブチルとの重量比が80:20であり、分子量 4×10^5 のところにピークを有する重合体5重量部、ステレンとアクリル酸n-ブチルとの

11

重量比が80:20であり、分子量 5×10^3 のところにピークを有する重合体95重量部を、ミキサーで140℃の条件下で混練して樹脂を得た。

【0050】得られたバインダーレジンは、軟化温度105℃、ガラス転移温度52℃、酸価0.8mgKOH/g、220℃でのtan δは1.2であった。また、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、低分子量領域の最大ピークの分子量(Mw¹)が 4.9×10^3 で、高分子量領域の最大ピークの分子量(Mw²)が 3×10^5 であり、分子量差(Mw²-Mw¹)は 2.951×10^5 であった。得られたバインダーレジンを、トナー化する際の混練温度を110℃とした以外は、実施例1と同様の方法でトナー化お

12

よびトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、耐プロッキング性は良好であったが、非オフセット性に劣っており、画像特性もカブリが生じ鮮明な画像は得られなかった。

【0051】

【発明の効果】本発明のトナー用バインダーレジンは、高分子量領域の最大ピークの分子量と低分子量領域の最大ピークの分子量との差、軟化温度、ガラス転移温度ならびに酸価をコントロールすることにより、定着性、非オフセット性、耐プロッキング性ならびに画像特性に極めて優れたトナーを提供できるものであり、またコピーマシン、プリンター等での印刷の高速化を可能とするものである。

THIS PAGE BLANK (USCIS)